

## COLOR PHOTOSENSITIVE SILVER HALIDE MATERIAL

<p>[71] Applicant: KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD</p> <p>[72] Inventors: TAKAHASHI YUJI; IWAGAKI MASARU</p> <p>[21] Application No.: JP56203054</p> <p>[22] Filed: 19811215</p> <p>[43] Published: 19830618</p> <p><u>Go to Fulltext</u></p>	<p>[No drawing]</p>
<p>[57] Abstract:</p> <p>PURPOSE: To reduce the fading of a cyan dye during processing with a fixing soln. by forming a photosensitive material contg. a silver halide emulsion layer and a specified deriv. having a ureido group as a coupler on a support. CONSTITUTION: A color photosensitive silver halide material contg. at least 1 silver halide emulsion layer and a quinoline deriv. having a ureido group at the 6-position of the 5- hydroxy-2(1H)-quinoline ring or the 5-hydroxy-3,4-dihydro- 2(1H)-quinoline ring as a cyan dye forming coupler is formed on a support. The silver halide may be sensitized with a spectral sensitizing dye such as cyan, merocyanine or composite cyanine to provide photosensitivity in the sensitive wavelength range necessary for a red sensitive emulsion. COPYRIGHT: (C)1983,JPO&amp;Japio</p> <p>[51] Int'l Class: G03C00734 C09B05300 C07D21538</p>	

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-102936

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和58年(1983)6月18日

G 03 C 7/34

7124-2H

C 09 B 53/00

6859-4H

# C 07 D 215/38

6675-4C

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑭ ハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑯ 発明者 岩垣賢

日野市さくら町1番地小西六写真工業株式会社内

⑰ 特願 昭56-203054

⑱ 出願 昭56(1981)12月15日

⑲ 出願人 小西六写真工業株式会社

⑳ 発明者 高橋勇次

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

日野市さくら町1番地小西六写真工業株式会社内

㉑ 代理人 桑原義美

明 細 書

1. 発明の名称

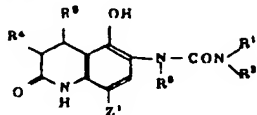
ハロゲン化銀カラー写真感光材料

2. 特許請求の範囲

(1) 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層およびシアン色素形成カプラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、前記カプラーが、5-ヒドロキシ-2(1H)-キノリノン核または5-ヒドロキシ-3,4-ジヒドロ-2(1H)-キノリノン核の6位にウレイド基を有するキノリノン誘導体であることを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

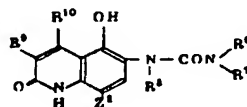
(2) キノリノン誘導体が下記一般式(I)または(II)で表わされることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

一般式(I)



式中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は各々水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基またはアシル基を表わす。但し、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>同時に水素原子であることはない。またR<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は互いに結合して5員または6員の環を形成してもよい。R<sup>3</sup>は水素原子またはアルキル基を表わす。R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>は各々水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルキルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アリールオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基またはニトリル基を表わす。Z<sup>1</sup>は水素原子または芳香族第1級アミン発色現像主薬の酸化生成物とのカップリング反応時脱離可能な基を表わす。

一般式(II)



式中、 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$  および  $Z^1$  は各々一般式(1)において相当する  $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$  および  $Z^1$  と同義である。

### 3. 発明の詳細な説明

本発明は新規なシアン色素画像形成カプラーおよびこれを含むハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。通常カラー画像は芳香族第1級アミン系発色現像主薬が、露光されたハロゲン化銀粒子を還元することにより、生成する発色現像主薬の酸化生成物と、黄色、マゼンタ、シアンの各色素を形成するカプラーとがハロゲン化銀乳剤中、酸化カップリングすることにより形成される。

シアン色素を形成するために典型的に使用されるカプラーはフェノール類及びナフトール類である。特にフェノール類において従来カプラーの写真性能より考えて要求される基本的性質としては色素の分光吸収特性が良好なこと、即ちスペクトルの緑領域に吸収がなく、シャープなこと。形成される色素が光、熱、湿気等に対して十分な堅

牢性を有すること。発色性が良好なこと。即ち十分な発色感度と発色濃度を有すること。更にBDTA第2鉄塩を主成分とする漂白剤あるいは漂白定着剤がランニングで疲労しても色素損失がないこと等が要求される。

また説公審の見地から発色現像液に添加されるベンジルアルコールの除去が大きな問題として取り上げられてきている。ところが一般にベンジルアルコールを添加しないと十分な発色性が得られないというのが現状である。ベンジルアルコール除去での発色性の低下はフェノールシアンカプラーにおいて特に顕著であり、この面からもベンジルアルコールがなくとも発色性の高いフェノールシアンカプラーが要望されている。

これまで上記の諸要件を満足すべく、研究が行われてきているが本発明者の知る限りにおいては、上記の要求される性質をすべて満足したシアンカプラーは未だ見出しされていない。

例えば、米国特許第2,801,171号に記載されている6-( $\alpha$ -(2,4-ジヒドロキ

エノキシ)ブタンアミド)-2,4-ジクロロ-3-メチルフェノールは耐光性は良好であるが、耐熱性に欠点を有し加えて疲労した漂白定着液での色素損失も大きい。またベンジルアルコールへの発色依存性が大であり、発色現像液よりのベンジルアルコールの除去は困難である。米国特許2,895,826号記載の2-ヘプタフルオロブタンアミド-5-( $\alpha$ -(2,4-ジヒドロキエノキシ)ヘキサンアミド)フェノールは耐熱性、疲労した漂白定着液での色素損失という点で秀れているが、耐光性、発色性という点では劣る。また特開昭53-109630号に記載されているカプラーもベンジルアルコールの除去、更には耐光性という点で問題を残している。更に米国特許第3,939,044号、特開昭47-37425号、特公昭48-36894号、特開昭50-10135号、同50-117,422号、同50-130441号、同50-108,841号、同50-120334号等に記載されるフェノール型シアンカプラーも耐熱性、ベンジルアルコールの除去という点で不満足である。2

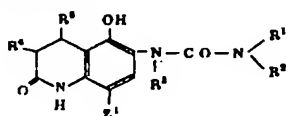
位にウレイド基を有するフェノールカプラーは米国特許第1,011,940号および米国特許第3,446,622号、同3,996,253号、同3,758,308号および同3,880,661号等に記載されているが、これらのカプラーより形成されるシアン色素は分光吸収がブロードなこと、更に吸収極大が赤領域の比較的短波部にあることよりスペクトルの緑領域にかなりの吸収を有し、色再現上好ましくない。特開昭56-65134に記載の2位にウレイド基を有するフェノールカプラーはスペクトル領域の緑吸収に関してはかなり改善されているが、その他の特性は今一つ不十分である。こういった従来技術に対して本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、下記の一般式(1)または(II)で表わされるカプラーにより前記の如きシアンカプラーとして要求される諸特性を十分に満足することを見出すに至った。

即ち、ハロゲン化銀カラー写真感光材料において、シアン色素形成カプラーとして5-ヒドロキシ-2-(1H)-キノリノン核または5-ヒドロキシ-3,4-ジヒドロ-2-(1H)-キノリノ

ン核の6位にウレイド基を有するキノリノン誘導体を用いることによつて前記目的を達成することができた。

なお、本発明における好ましい前記キノリノン誘導体は下記一般式(I)または(II)で表わされるものである。

一般式(I)



式中、 $R^1$ および $R^2$ は各々水素原子、アルキル基、アリール基、複素環基、またはアシル基を表わす。但し、 $R^1$ と $R^2$ は同時に水素原子であることはない。また $R^1$ と $R^2$ は互いに結合して5員または6員の環を形成してもよい。環を構成する原子は炭素原子、酸素原子、硫黄原子そして硫黄原子から選ぶことができる。

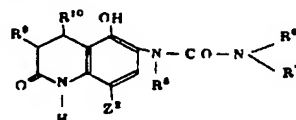
$R^9$ は水素原子またはアルキル基を表わす。

$R^8$ 及び $R^3$ は各々水素原子、ハロゲン原子、アル

キル基、アリール基、アルキルオキシ基、アルキルオキシカルボニル基、アルキルカルボニル基、アリールオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基またはニトリル基を表わす。

$Z^1$ は水素原子または芳香族第1級アミン発色現像主薬の酸化生成物とのカップリング反応時脱離可能な基を表わす。

一般式(II)



式中、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 及び $Z^1$ は各々一般式(I)において相当する $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $Z^1$ と同義である。

さらに上記一般式(I)及び(II)について詳細に述べる。

一般式(I)における $R^1$ 及び $R^2$ は各々水素原子、

好ましくは炭素数1~20のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基など)、アリール基(例えばフェニル基、ナフチル基など)、複素環基(例えば、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、チエニル基、チアゾリル基、ピペリジル基、ビリジル基、ビリミジル基、キノリル基など)、アシル基(例えばアセチル基、プロピオニル基、ドデカノイル基等のアルキルカルボニル基、ベンゾイル基等のアリールカルボニル基、メタンスルホニル基、ドデシルスルホニル基、等のアルキルスルホニル基、フェニルスルホニル基等のアリールスルホニル基など)を表わす。またこれらは前記したアルキル基、アリール基、複素環基、アシル基およびアルコキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基、ヘキサデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基、メトキシエトキシ基など)、アルキルオキシ

カルボニル基、(例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基など)、アリールオキシ基(例えばフェノキシ基、トリルオキシ基、2,4ジターシャリペンチルフェノキシ基、ナフチルオキシ基など)、アリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基、メトキシフェノキシカルボニル基など)、アシルオキシ基(例えばアセチルオキシ基、テトラデカノイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基など)、スルファモイル基(例えばN-ブチルスルファモイル基、N-ヘキサデシルスルファモイル基、N-フェニルスルファモイル基、メルホリノスルホニル基など)、スルホンアミド基(例えばメタンスルホンアミド基、ドデシルスルホンアミド基、トルエンスルホンアミド基など)、カルバモイル基(例えばN-エチルカルバモイル基、N-ブチルカルバモイル基、N-オクタデシルカルバモイル基、N-メチル-N-ドデシルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、ビペリ

ジルカルバモイル基など)、アシルアミノ基(例えばアセチルアミノ基、ヘキサデカノイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、サクシンイミノ基など)、ウレイド基(例えばメチルウレイド基、フェニルウレイド基など)、アルキルチオ基(例えばエチルチオ基、オクチルチオ基など)、アリールチオ基(例えばフェニルチオ基など)、ニトロ基、ハロゲン原子、ヒドロキシ基およびシアノ基から選ばれた置換基で置換されていてもよい。また  $R^1$  と  $R^2$  は互いに結合して5員または6員の環を形成してもよいが好ましくは例えばピロール、イミダゾール、ピペラジン、ピペリジン、モルホリン、チアゾリジン、チオモルホリンなどの環を挙げることができる。

$R^3$  は好ましくは水素原子であるがアルキル基(好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基など)でもよい。

$R^4$  および  $R^5$  は各々水素原子、ハロゲン原子、好ましくは炭素数1から20のアルキル基(例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキ

シル基、オクチル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基など)、アリール基(例えばフェニル基、ナクチル基など)、アルキルオキシ基(例えばメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、ドデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基など)、アルキルオキシカルボニル基(例えばメトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、テトラデシルオキシカルボニル基など)、アルキルカルボニル基(例えばアセチル基、プロピオニル基、ドデカノイル基など)、アリールオキシ基(例えばフェニルオキシ基など)、アリールオキシカルボニル基(例えばフェニルオキシカルボニル基など)、アリールカルボニル基(例えばベンゾイル基など)、アルキルカルバモイル基(例えばメチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ブチルカルバモイル基、ドデシルカルバモイル基、オクタデシルカルバモイル基など)、アリールカルバモイル基(例えばフェニルカルバモイル基など)、またはニトリル基を挟み、これらの置換基については前記  $R^1$  および  $R^2$  で述べた置換基で置換されて

いてもよい。

$Z^1$  は水素原子または芳香族第1級アミン発色現像主薬の酸化生成物とのカップリング反応で脱離するものであるがその具体的例としては、例えばハロゲン原子(例えば塩素、臭素、フッ素等の各原子)、酸素原子または窒素原子が直接カップリング位に結合しているアリールオキシ基、カルバモイルオキシ基、カルバモイルメトキシ基、アシルオキシ基、スルホンアミド基、コハク酸イミド基等が挙げられ、更に具体的な例としては、米国特許第3471563号、特開昭47-37425号、特公昭48-36894号、特開昭50-10135号、同50-117422号、同50-130441号、同51-108841号、同50-120334号、同52-18315号、同53-52423号、同53-105226号、等に記載されているものが有用である。

一般式(I)において、 $R^1$  および  $R^2$  のうち好ましいものは水素原子、アルキル基、アリール基または複素環基である。但し、 $R^1$  と  $R^2$  は同時に水素原子であることはない。特に好ましいものは  $R^1$  と  $R^2$  の

どちらか一方がアリール基であり、他方が水素原子である。 $R^3$  のうち好ましいものは水素原子である。 $R^4$  および  $R^5$  のうち好ましいものは水素原子、アルキル基またはアリール基である。 $Z^1$  のうち好ましいものは水素原子、ハロゲン原子、またはアルコキシ基である。

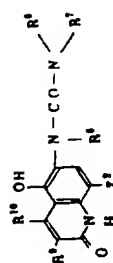
一般式(II)について、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  および  $Z^2$  は各々一般式(I)において相当する  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $Z^1$  と同様である。

本発明の範囲に含まれるカプラーは以下に例示するがこれらに限定されるものではない。

以下空白

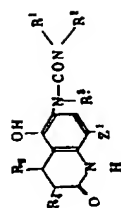
化合物 番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Z <sup>1</sup>
12		H	H	H	CH <sub>3</sub>	H
13		C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (n)	H	H	H	-OCH <sub>2</sub> CONHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
14		C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (t)	H	H	CH <sub>3</sub>	
15		H	H	H	CH <sub>3</sub>	Cl

一般式 (I)



化合物 番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Z <sup>1</sup>
16		H	H	H	CH <sub>3</sub>	H
17		H	H	H	CH <sub>3</sub>	Cl
18		H	H	H	CH <sub>3</sub>	Cl
19		-CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>

一般式 (I)



化合物 番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Z <sup>1</sup>
1		H	H	H	H	H
2		H	H	H	H	H
3		H	H	H	H	-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
4		H	H	H	H	Cl

化合物  
番号

化合物 番号	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Z <sup>1</sup>
5		-C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> (n)	H	H	H	H
6		H	H	H	H	-OCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
7		C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (t)	H	CH <sub>3</sub>	H	H
8		C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> (n)	-COCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO-	H	H	Cl
9		-SO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
10		C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> (t)	H	CH <sub>3</sub>	H	Cl
11		H	H	H	H	-NHCO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>

化合物番号	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	R <sup>10</sup>	Z <sup>1</sup>
20		H	-CH3	H	-CH3	H
21		H	H	H	-C6H4	H
22		H	H	H	-C6H4	H
23		H	-C6H4 (n)	H	-CH3	Cl
24		H	-C6H4 (n)	H	-CH3	-NHSO2-
25		H	H	H	H	Cl
26		H	H	H	-CH3	-OCH2CONHC6H4

化合物番号	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	R <sup>10</sup>	Z <sup>1</sup>
27		H	H	-CH3	H	H
28		H	H	H	-C6H4	-OCH2CONHC6H4
29		H	H	H	-CH3	Cl
30		H	H	H	-CH3	-OCH2CH2OCH3
31		H	-C6H4 (n)	H	-CH3	Cl
32		H	-CH3	H	-CH3	Cl
33		H	H	H	-CH3	Cl

化合物番号	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	R <sup>8</sup>	R <sup>9</sup>	R <sup>10</sup>	Z <sup>1</sup>
34		H	H	H	-C6H4 (n)	H
35		H	H	H	-CH3	Cl

以下に本発明のカプラーの代表的合成法および合成例を示す。

母核となる5-ヒドロキシ-2(1H)キノリノンおよび5-ヒドロキシ-3,4-ジヒドロ-2(1H)キノリノンは、ケミカルインダストリー(ロンドン)1970巻、1435頁、特公昭46-39694号、同46-39695号公報、薬学雑誌96巻571頁(1976年)等に記載された方法で合成される。またジャーナル オブ アメリカン ケミカルソサイタイ (Journal of American Chemical Society) 70巻、2402頁(1948年)、薬学雑誌89巻、759頁、(1969年)による方法を用いても合成される。母核の原料、あるいは母核の合成後に、脱離基の導入およびニトロ化、還元後、イソシアヌ酸エステルあるいはカルバミン酸エステル等との反応によりウレイド基の導入によりカプラーを合成することができる。

以下に本発明のカプラーの合成例を示す。

合成例1(例示化合物(2)の合成)

5ヒドロキシ、3,4ジヒドロ2(1H)キノ

リノン15gを無水酢酸75mlに加えて溶解し、攪拌下5℃以下で発塩硝酸7gの酢酸50ml溶液を滴下した。5℃以下で2時間攪拌した後水10gを加え析出した結晶を回収した。その結晶を3N水酸化ナトリウム溶液100ml中に加え不溶分を除去した。その母液を希塩酸で中和し、析出した結晶を回収し、水洗した。乾燥して11gの結晶を得た。

5-ヒドロキシ-6ニトロ-3,4ジヒドロ-2(1H)キノリノン10gをエタノール250mlに加え、さらに触媒としてパラジウム-炭素を加え接触還元した。反応が終了後、触媒を除去し、母液を減圧蒸留して、7.5gの結晶を得た。

6アミノ-5-ヒドロキシ-3,4ジヒドロ-2(1H)キノリノン5gをトルエン100mlに加え、室温で攪拌しながら、イソシアン酸3-ヘキサデシルオキシフエニルエステル11gのトルエン75ml溶液を滴下した。その反応混合物を1時間加熱還流した。その後、冷却し、析出した結晶を回収した。その結晶はトルエン-酢酸エチル混合液を溶離液とし、シリカゲルカラムクロマトグラフィーに

より精製し、白色の固体9.5gを得た。

元素分析値(%)

	C	H	N
理論値	71.47	8.81	7.81
実測値	71.29	8.74	7.96

合成例2(例示化合物(18)の合成)

2-アミノ4-クロロ5-ニトロフェノール18.9gを300mlのトルエンに分散させ、室温で攪拌しながら、イソシアン酸3-ヘキサデシルオキシフエニルエステル36gのトルエン200ml溶液を滴下した。その反応混合物を2時間加熱還流した。その後冷却し、析出した結晶を回収した。固体をメタノールで洗浄し乾燥した。淡黄色の固体52gを得た。

2{3(3-ヘキサデシルオキシフエニル)ウレイル}4-クロロ-5-ニトロフェノール28gをエタノール600mlに加え、さらに触媒としてパラジウム-炭素を加え接触還元した。反応が終了後、熱時触媒を除去し、母液を減圧蒸留して、23gの結晶を得た。

2{3(3-ヘキサデシルオキシフエニル)ウレイル}4-クロロ-5-アミノフェノール20gをピリジン3.8gとアセトニトリル200mlの溶液に加えた。その中ヘジケテン3.7gを滴下した。4時間加熱攪拌した後、冷却し、2.1ℓの水に注加した。析出した結晶を回収し、乾燥して、21gの固体を得た。この粗結晶20gを濃硫酸200mlに加え、4時間加熱攪拌した。この溶液を1ℓの水に注加した。水酸化ナトリウムで中和し、析出した結晶を回収し、水洗して乾燥した。この結晶はトルエン-酢酸エチル-アセトン混合液を溶離液としシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、白色固体3.5gを得た。

元素分析値(%)

	C	H	N	Cl
理論値	67.65	7.94	7.19	6.07
実測値	67.69	8.03	7.28	5.88

本発明で使用するシアン色素形成カブラーは通常のシアン色素形成カブラーで用いられる方法技術が同様に適用できる。典型的には、カブラー

をハロゲン化銀乳剤に配合し、この乳剤をベース上に被覆して写真要素を形成する。

写真要素は、単色要素または多色要素であることができる。多色要素では、本発明のシアン色素形成カブラーは、普通赤感乳剤に含有されるが、しかし、非増感乳剤またはスペクトルの三原色領域の各々に感光性を有する色素画像形成構成単位を有する。各構成単位は、スペクトルのある一定領域に対して感光性を有する単乳剤層または、多層乳剤層からなることができる。画像形成構成単位の層を含めて要素の層は、当業界で知られているように種々の順序で配列することができる。典型的な多色写真要素は、少なくとも1つのシアン色素形成カブラーを有する少なくとも1つの赤感ハロゲン化銀乳剤層からなるシアン色素画像形成構成単位(シアン色素形成カブラーの少なくとも1つは本発明のカブラーである)、少なくとも1つのマゼンタ色素形成カブラーを有する少なくとも1つの青感ハロゲン化銀乳剤層からなる黄色素画像形成構成単位をベースに担持させたものから



なる。要素は、追加の層とえばフィルター層、中間層、保護層、下塗り層等を有することができる。

本発明のカプラーを乳剤に含有せしめるには、従来公知の方法に従えばよい。例えばトリクレジルホスフェート、ジブチルフタレート等の沸点175℃以上の高沸点有機溶媒または酢酸ブチル、プロピオン酸ブチル等の低沸点溶媒のそれぞれ単独にまたは必要に応じてそれらの混合液に本発明のカプラーを単独または併用して溶解した後、界面活性剤を含むゼラチン水溶液と混合し、次に高速度回転ミキサーまたはコロイドミルで乳化した後、ハロゲン化銀に添加して本発明に使用するハロゲン化銀乳剤を調整することができる。そして本発明のカプラーを本発明のハロゲン化銀乳剤中に添加する場合、通常、ハロゲン化銀1モル当り約0.07~0.7モル、好ましくは0.1モル~0.4モルの範囲で本発明のカプラーが添加される。

本発明のハロゲン化銀乳剤に用いられるハロゲン化銀としては、臭化銀、塩化銀、灰臭化銀、塩

臭化銀、塩灰臭化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものが包含される。

本発明のハロゲン化銀乳剤を構成するハロゲン化銀乳剤は、通常行われる製法をはじめ、種々の製法、例えば特公昭46-7772号に記載されているごとき方法、すなわち溶解度が臭化銀より大きい、少なくとも一部の銀塩からなる銀塩粒子の乳剤を形成し、次いでこの粒子の少なくとも一部を臭化銀または灰臭化銀塩に変換する等の所謂コンバージョン乳剤の製法、あるいは0.1μ以下の平均粒径を有する微粒子状ハロゲン化銀からなるリップマン乳剤の製法等あらゆる製法によつて作成することができる。

さらに本発明のハロゲン化銀乳剤は、感度増感剤、例えばアリチルオカルバミド、チオ尿素、シスチン等、また活性あるいは不活性のセレン増感剤、そして還元増感剤、例えば第1スズ塩、ポリアミン等、貴金属増感剤、例えば金増感剤、具体的にはカリウムオーリチオシアネート、カリウムクロロオレート、2-オーロスルホベンズチア

ゾールメチルクロリド等、あるいは例えばルテニウム、ロジウム、イリジウム等の水溶性塩の増感剤、具体的にはアンモニウムクロロパラデート、カリウムクロロパラチネートおよびナトリウムクロロパラダイド等の単独であるいは適宜併用で化学的に増感されることができる。

また本発明のハロゲン化銀乳剤は種々の公知の写真用添加剤を含有せしめることができる。例えばResearch Disclosure(リサーチ・ディスクロージャー)1978年12月項目17643に記載されているが如き写真用添加剤である。

本発明のハロゲン化銀は赤感性乳剤に必要な感光波長域に感光性を付与するために、適当な増感色素の選択により分光増感がなされる。この分光増感色素としては種々のものが用いられ、これらは1種あるいは2種以上併用することができる。

本発明において有利に使用される分光増感色素としては、例えば米国特許第2,269,234号、同第2,270,378号、同第2,442,710号、同第2,454,629号、同第2,776,280号、等に記載されて

いるがごときシアニン色素、メロシアニン色素または複合シアニン色素を代表的なものとして挙げるることができる。

本発明に用いることができる発色現像液は好ましくは、芳香族第1級アミン系発色現像主薬を主成分とするものである。この発色現像主薬の具体例としてはP-フェニレンジアミン系のものが代表的であり、例えばジエチル-P-フェニレンジアミン塩酸塩、モノメチル-P-フェニレンジアミン塩酸塩、ジメチル-P-フェニレンジアミン塩酸塩、2-アミノ-5-ジエチルアミノトルエン塩酸塩、2-アミノ-5-(N-エチル-N-ドデシルアミノ)-トルエン、2-アミノ-5-(N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチル)アミノトルエン硫酸塩、4-(N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチルアミノ)アニリン、4-(N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノ)アニリン、2-アミノ-5-(N-エチル-N-β-メトキシエチル)アミノトルエン等が挙げられる。

現像後は銀およびハロゲン化銀を除去するための漂白、定着または漂白一定着、洗浄および乾燥の通常の工程が行われる。

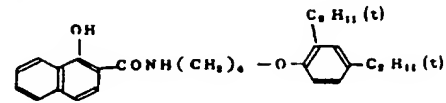
以下実施例により、本発明を具体的に述べるが本発明の実施の態様がこれにより限定されるものではない。

#### 実施例(1)

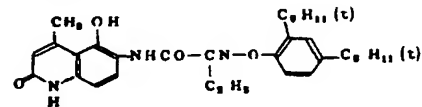
第1表に示す本発明のカプラーおよび下記の比較カプラー(A)、(B)、(C)を各々0.01モルずつその重量と同量のトリクレシルホスフェートおよび3倍量の酢酸エチルとの混合液に加え、60℃に加熱して完全に溶解した。この溶液をアルカノールB(アルキルナフタレンスルホネート、デュボン社製)およびゼラチンの水溶液に加え、コロイドミルを用いて乳化し、それぞれのカプラー分散液を作成した。次にこのカプラー分散液を銀として0.1モルを含む沃臭化銀乳剤(6モル当が沃化銀)に添加し、セルロースアセテートフィルムベース上に塗布し乾燥して、安定な塗布膜を有する6種類のハロゲン化銀カラー写真感光材料

(試料番号(1)~(6))を得た。

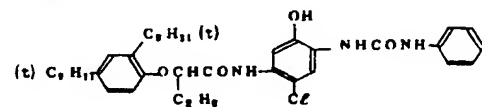
#### 比較カプラー(A)



#### 比較カプラー(B)



#### 比較カプラー(C)



これらの試料を常法に従ってウエッジ露光を行った後、次の処理を行なった。

#### (処理)

処理工程(33℃)

処理時間

発色現像	3分15秒
漂白	6分30秒
水洗	3分15秒
定着	6分30秒
水洗	3分15秒
安定化	1分30秒

下記にその各処理組成を示す。

#### (発色現像液組成)

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)-アニリン硫酸塩	4.8 g
無水亜硫酸ナトリウム	0.14 g
ヒドロキシアミン、1/8硫酸塩	1.98 g
硫酸	0.7 ml
無水炭酸カリウム	28.85 g
無水炭酸水素カリウム	3.46 g
無水亜硫酸カリウム	5.10 g
臭化カリウム	1.16 g
塩化ナトリウム	0.14 g
ニトリロ酢酸、3ナトリウム塩	1.20 g

水酸化カリウム 1.48 g  
水を加えて1ℓとする。

#### (漂白組成)

エチレンジアミンテトラ酢酸鉄アンモニウム塩	100 g
エチレンジアミンテトラ酢酸2	10 g
アンモニウム塩	150 g
臭化アンモニウム	10 ml
水酢酸	
水を加えて1ℓとし、アンモニウム	
水を用いてpH 6.0に調整する。	

#### (定着液組成)

チオ硫酸アンモニウム	175.0 g
無水亜硫酸ナトリウム	8.6 g
メタ亜硫酸ナトリウム	2.3 g
水を加えて1ℓとし、酢酸を用いて	
pH 6.0に調整する。	

#### (安定化液組成)

ホルマリン(37%水溶液)	1.5 ml
コニダックス(小西六写真工業)	

株式会社製)

7.5 mg

水を加えて1ℓとする。

得られたシアン発色画像について写真特性を測定した。その結果を第1表に示す。

第 1 表

使用カプラー	相対感度	最大濃度
例示化合物(4)	100	2.02
" (18)	95	1.98
" (30)	94	1.95
比較カプラー A	89	1.76
" B	85	1.69
" C	83	1.65

第1表から明らかな如く、本発明に係るカプラーを用いた試料は、感度、発色性に優れていることが判る。

実施例(2)

実施例(1)で得られた試料(1)～(6)を用いてウエッジ露光を行なった後、実施例(1)に従って現像処理を行なった。

第 2 表

使用カプラー	新液漂白処理	疲勞漂白処理	色素残存率
例示化合物(2)	2.01	1.95	97
" (26)	1.96	1.90	97
" (33)	1.95	1.87	96
比較カプラー A	1.76	1.57	89
" B	1.70	1.54	91
" C	1.66	1.50	90

第2表より本発明に係るカプラーを用いた試料は疲勞漂白定着液処理でのシアン色素の退色が少ないことが理解される。

代理人 桑原義美

特開58-102936(10)

一方漂白液は下記の組成に代えたものを疲勞漂白液とし、それを用いて現像処理を行い疲勞漂白液によるシアン色素の退色性を調べた。

(疲勞漂白組成)

エチレンジアミンテトラ酢酸鉄  
アンモニウム塩 100 g  
エチレンジアミンテトラ酢酸 2  
アンモニウム塩 10 g  
臭化アンモニウム 150 g  
氷酢酸 10 ml  
ハイドロサルファイト 5 g  
水を加えて1ℓとし、アンモニア水を用いて pH 6.0 に調整する。

現像処理して得られた残料のシアン色素の最大反射濃度を測定した。その結果を第2表に示す。なお、最大濃度部における色素残存率は以下のようにして求めた。

$$\text{色素残存率} = \frac{\text{疲勞漂白液処理}}{\text{新液漂白液処理}} \times 100$$

## 手 続 補 正 書

昭和57年10月5日

特許庁長官 若杉和夫殿

### 1. 事件の表示

昭和56年特許第 203054 号

### 2. 発明の名称

ヘロゲン化銀カラー写真感光材料

### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

名 称 (127) 小西六写真工業株式会社

代表取締役 川 本 信 彦

### 4. 代理人

〒 191

居 所 東京都日野市さくら町1番地

小西六写真工業株式会社内

氏 名 桑 原 義 美

### 5. 補正命令の日付

自 発



## 6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

## 7. 補正の内容

発明の詳細な説明を次の如く補正する。

頁	行	補正前	補正後
5	1	ブタン	ブタン
5	4	ベンジル	ベンジル
5	下から2	ベンジル	ベンジル
6	6	ブロード	ブロード
6	7	領域	領域
12	3	ナフテル	ナフテル
17	4		
20	7		
27	6	ジブテル	ジブテル
28	下から6	アリルオカルバミド	アリルオカルバミド

頁	行	補正前	補正後
32	5		

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**